

#404 Japan Patent Dept.

Publicized Report of Patent

No. H 8-33650

Date of publicizing: Feb. 6, 1996

Int. Cl. Distinguishing No. Adjustment No. in office F1

A 61 C 7/14

7/28

C 04 B 35/48

A 61 C 7/00

B

C 04 B 35/48

Z

Request for examination: pending

Number of requested claims: 6 OL

Application number: No. H 6-169452

Application date: July 21, 1994

Applicant: Shinagawa Hakurennga K.K.

2-1, 2-chome, Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo

Applicant Hoya K.K.

7-5, 2-chome, Nakaochiai, Shinjuku-ku, Tokyo

Inventor: Masahiro Yoshida

452-149 Nakakazan, Oaza, Hidaka-shi, Saitama

Inventor: Hiroaki Tanji

6-29-6-905, Nakanoshima, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

Inventor: Nibuo Ayusawa

5-6-25, Kachi, Okayama-shi, Okayama

Inventor: Toru Nakayama

957-5, Ouchi, Kurashiki-shi, Okayama

Inventor: Takashi Hino

1931, Ibe, Bizen-shi, Okayama

Assigned representative: Tsuyoshi Shigeno, patent attorney

Detailed report

(Name of invention)

brackets for orthodontia and manufacturing method of the same

Abstract

(Object)

The object of this invention is to offer brackets for orthodontia which consist of partially stabilized sintered zirconia that has excellent appearance, high strength, high toughness, and excellent thermal stability.

(Solution)

Brackets for orthodontia which consists of partially stabilized sintered zirconia that has ZrO_2 as its main component and is stabilized by one or more rare earth metal oxides selected from Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , and Dy_2O_3 . This invention also includes brackets for orthodontia which consist of partially stabilized sintered zirconia that is stabilized by one of these earth metal oxides and/or La_2O_3 and Y_2O_3 . In this case, the ratio of Y_2O_3 in the stabilizing agent is 30 to 70 mol %. The starting material powder is molded and sintered at 1200 to 1450°C.

(Effect)

Without any design restrictions, shapes which work nearly as well as metal brackets can be acquired. Even if surface treatment is administered to improve adhesion, strength will not deteriorate. The brackets in this invention can be matched to the tooth color, and they have a good appearance.

Sphere of patent request

(Claim 1)

Claim 1 is concerning brackets for orthodontia which consist of partially stabilized sintered zirconia that has ZrO_2 as their main component and are stabilized by one or more rare earth metal oxides selected from Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , and Dy_2O_3 .

(Claim 2)

Claim 2 is concerning brackets for orthodontia which consist of partially stabilized sintered zirconia that has ZrO_2 as its main component and is stabilized by one or more rare earth metal oxides selected from Yb_2O_3 and Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , La_2O_3 . In this case, the ratio of Y_2O_3 in the stabilizing agent is 30 to 70 mol %.

(Claim 3)

Claim 3 is concerning brackets for orthodontia which have the following characteristics. The brackets for orthodontia in claim 1 or 2 contain 1.5 to 3.0 mol % rare earth metal oxide.

(Claim 4)

Claim 4 is concerning brackets for orthodontia which have the following characteristics. The brackets for orthodontia in claims 1 to 3 also contain 0.5 mol % or less of ZnO as a sintering assistance agent. The average particle diameter of the tetragonal zirconia is 1 μm or less.

(Claim 5)

Claim 5 is concerning brackets for orthodontia which have the following characteristics. The brackets for orthodontia in claims 1 to 4 contain 0.7 mol % or less of oxides of one or more elements selected from: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, and Tm as a coloring agent.

(Claim 6)

Claim 6 is concerning a manufacturing method for brackets for orthodontia which have the following characteristics. The brackets for orthodontia in claims 1 to 5 use a starting material powder acquired by chemical synthesis or by mixing and molding oxide powder. The molded body is sintered at 1200 to 1450°C.

Detailed explanation of the invention

[0001]

This invention is concerning brackets for orthodontia which consists of partially stabilized sintered zirconia that has excellent appearance, high strength, high toughness, and excellent thermal stability and a manufacturing method for the same.

[0002]

(Prior art)

During orthodontial treatment, attaching metal wires to brackets adhered to the teeth generates high stress. Because of this, bracket materials have included metals such as stainless steel which has both high strength and toughness.

[0003] However, since the color of metal brackets is different from that of natural teeth, the bracket stands out and it has a bad effect on appearance.

[0004] In order to solve this problem, Japan patents No. S 64-25847, No. S 64-46451, No. S 64-52448 disclose brackets for orthodontia which are made of transparent ceramics. These brackets for orthodontia are transparent. Although their appearance is good, strength and toughness of the material is insufficient and the brackets are easily broken during treatment.

[0005] Strong brackets with good appearance are disclosed in Japan patent No. H 2-21857. These brackets for orthodontia consist of partially stabilized sintered zirconia which has Y₂O₃, CaO, MgO, CeO₂ as a stabilizer. Japan patents No. H 3-170148, No. H 4-280864, No. H 3-170148, and No. H 4-280864 disclose brackets for orthodontia which consists of partially stabilized sintered zirconia that has been stabilized by Y₂O₃, etc. Since this material is not very transparent, its appearance is improved by matching its color to the color of natural teeth.

[0006] Since these partially stabilized zirconia sintered brackets have slightly better mechanical strength and toughness, it is possible to manufacture brackets which have sufficient strength for actual use. However, with the brackets made of partially stabilized sintered zirconia of the prior art, the design must be changed to attain sufficient strength. Brackets which are easy for dentists to use have not been acquired yet. That is, in order to have brackets which are strong and easy to apply, the bracket material must have sufficient strength but also sufficient toughness.

[0007] Due to the manufacturing process, brackets for orthodontia must have a certain degree of thermal stability. For instance, partially stabilized zirconia has small adhering strength with general adhesives for orthodontia, and some surface treatment for improvement of adhesion is required. If the brackets are treated by a silane coupling agent, it is necessary to administer thermal treatment to the brackets at 120°C or higher. The material also requires thermal stability which can survive heat cycles received over 2 to 3 years in a warm and wet oral cavity.

[0008] The mechanical characteristics and thermal stability of partially stabilized sintered zirconia generally depends on the type and type amount of stabilizer. However, they also

depend strongly on the particle diameter of the sintered body. Partially stabilized sintered zirconia which has been stabilized by Y_2O_3 has higher mechanical strength and can be sintered at relatively low temperature compared to material which is stabilized by CaO , MgO , CeO_2 . Because of this, partially stabilized sintered zirconia which has been stabilized by Y_2O_3 has been widely used. However, when partially stabilized sintered zirconia which has been stabilized by Y_2O_3 is kept for a long period of time at 100 to 300°C, strength tends to deteriorate although there is some variability in the results. This deterioration is related to the fact that part of the tetragonal phase contained in the sintered part is transformed to a monoclinic crystal phase at 100 to 300°C. That is, small cracks are generated inside the sintered part by local expansion in accordance with phase transformation.

[0009] The high strength and toughness that are characteristics of partially stabilized sintered zirconia are acquired from a phase transition (stress-inducing transformation reinforcing structure) from the tetragonal phase to the monoclinic crystal phase which occurs at site that receive external stress. If the amount of stabilizer is reduced, the tetragonal phase is destabilized, and the stress inducing transformation is likely to occur. Thus, toughness is improved. For instance, Japan patent No. S 62-17070 discloses a partially stabilized sintered zirconia which has 2 mol % or less Y_2O_3 and 20 MPa \sqrt{m} or higher toughness. However, product which has a low amount of Y_2O_3 , the phase transition at 100 to 300°C is likely to occur, and a sintered part which is thermally stable cannot be acquired. In other words, if brackets for orthodontia are made of partially stabilized sintered zirconia which has been stabilized by Y_2O_3 , it is difficult to attain both high toughness and thermal stability.

[0010] If the environment has water or moisture, the above phase transition is accelerated. It is also known that strength deteriorates at low temperature (Uchida Okasuke, Zirconia Ceramics 10, page 157 to 174 (1989)).

[0011] From these things, past products made of partially stabilized sintered zirconia which has been stabilized by Y_2O_3 had 3 mol % or higher Y_2O_3 and approximately 6 MPa \sqrt{m} toughness value.

[0012]

(Steps for solution)

As stated above, brackets for orthodontia must have not only good appearance, but high mechanical strength such as toughness and superior thermal stability. However, brackets for orthodontia which satisfy these requirements have not been offered yet.

[0013] This invention has been made considering this situations. Its object is to offer brackets for orthodontia with excellent appearance and high mechanical strength, especially higher than partially stabilized sintered zirconia of the prior art. Accordingly, there are fewer design restrictions. Not only that, this product has excellent thermal stability. This invention also offers a manufacturing method for the same.

[0014]

(Steps for solution)

The brackets for orthodontia in claim 1 have the following characteristics. They consist of partially stabilized sintered zirconia that has ZrO_2 as their main component.

This material is stabilized by one or more rare earth metal oxides selected from Gd₂O₃, Yb₂O₃, Ho₂O₃, and Dy₂O₃.

[0015] The brackets for orthodontia in claim 2 have the following characteristics. They consist of partially stabilized sintered zirconia that has ZrO₂ as their main component. The material is stabilized by one or more rare earth metal oxides selected from Yb₂O₃ and Gd₂O₃, Yb₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃, La₂O₃. In this case, the ratio of Y₂O₃ in the stabilizing agent is 30 to 70 mol %.

[0016] The brackets for orthodontia in claim 3 have the following characteristics. In the brackets for orthodontia in claim 1 or 2, the total amount of earth rare earth metal oxide is 1.5 to 3.0 mol %.

[0017] The brackets for orthodontia in claim 4 have the following characteristics. The brackets for orthodontia in claims 1 to 3 also contain 0.5 mol % or less of ZnO as a sintering assistance agent. The average particle diameter of the tetragonal zirconia is 1 μm or less.

[0018] The brackets for orthodontia in claim 5 have the following characteristics. The brackets for orthodontia in claims 1 to 4 also contain 0.7 mol % or less of oxides of one or more elements selected from: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, and Tm as a coloring agent.

[0019] The manufacturing method for brackets for orthodontia in claim 6 has the following characteristics. The starting material for the brackets for orthodontia in claims 1 to 5 is a powder acquired by chemical synthesis or by mixing and molding oxide powder. The molded body is sintered at 1200 to 1450°C.

[0020] In the following, this invention is going to be explained in detail.

[0021] The stabilizer for the brackets for orthodontia of this invention is one or more rare earth metal oxides selected from Gd₂O₃, Yb₂O₃, Ho₂O₃, and Dy₂O₃, or Yb₂O₃ and one or more type selected from Gd₂O₃, Yb₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃, La₂O₃ so that the ratio of Y₂O₃ in the rare earth metal oxide stabilizer will be 30 to 70 mol %.

[0022] The stabilizer for the zirconia sintered brackets should be nearly colorless, and its strength must not be inferior compared to conventional partially stabilized zirconia sintered parts, etc. The strength must not be reduced by the surface treatment process described above. Partially stabilized sintered zirconia which has Gd₂O₃, Yb₂O₃, and Dy₂O₃ as stabilizer is milky white, and it can be changed to various colors starting from the color of natural teeth by addition of coloring agents which will be discussed later. Partially stabilized sintered zirconia which has Ho₂O₃ as a stabilizer will be pale pink after sintering. Material with sufficiently good appearance can be acquired without adding a coloring agent. Not only that, its mechanical strength is not inferior to conventional partially stabilized zirconia sintered parts. Even if less stabilizer is used, a sintered part which has better thermal stability than the Y₂O₃ stabilized material of the prior art can be acquired.

[0023] In this invention, the total amount of stabilizer which consists of the rare earth metal oxide above in the partially stabilized sintered zirconia is preferably 1.5 to 3.0 mol %, more preferably 1.7 to 2.5 mol %. If the total amount of stabilizer is less than 1.5 mol %, the phase stability of the tetragonal crystal phase becomes poor. Not only that, the minimum thermal stability which is necessary for the bracket cannot be attained. On the other hand, if the total amount of stabilizer exceeds 3.0 mol %, the phase stability of the tetragonal crystal phase becomes too good. As a result, a sintered part with high

toughness cannot be acquired. By setting the total amount of stabilizer in the range of 1.7 to 2.5 mol %, it becomes possible to have both good thermal stability and high toughness. [0024] When Y₂O₃ is used as a stabilizer, the ratio of Y₂O₃ in the stabilizer is in the range of 30 to 70 mol %. If the ratio of Y₂O₃ exceeds 70 mol %, thermal stability will not be improved by adding Gd₂O₃, Yb₂O₃, Ho₂O₃, or Dy₂O₃. However, if the ratio of Y₂O₃ is less than 30 mol %, the high strength or low sintering temperature that are merits of Y₂O₃ are damaged, which is not desired. By using the specific rare earth oxides stated above along with Y₂O₃ and by setting the ratio of Y₂O₃ in the stabilizer in the range of 30 to 70 mol %, the high strength and low sintering temperature associated with Y₂O₃ stabilizers can be realized.

[0025] In the zirconia sintered brackets for orthodontia of this invention, the average particle diameter of the tetragonal crystal zirconia should be 1 μ m or less. If the average particle diameter of the tetragonal crystal zirconia exceeds 1 μ m, phase stability of the tetragonal crystal zirconia deteriorates and the minimum thermal stability required for the brackets may not be attained.

[0026] When the material in this invention contains 0.5 mol % or less of a ZnO sintering assistance agent, it is possible to lower the sintering temperature by approximately 100°C and the average particle diameter of the tetragonal crystal can be even smaller.

Accordingly, even if the starting material powder does not contain Y₂O₃, it is easier to attain thermal stability. If the amount of ZnO exceeds 0.5 mol %, strength of the sintered part drops. Accordingly, the amount of ZnO is set as 0.5 mol % or less.

[0027] In order to enable sintering at as low a temperature as possible, the relative surface area of the starting material powder should be 10 m²/g or higher.

[0028] The zirconia brackets for orthodontia of this invention may contain 0.7 mol % or less of coloring agents that consist of one or more oxides of elements selected from: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, and Tm. As stated above, if the sintered zirconia brackets match the color of natural teeth, appearance can be improved. To better match the color of natural teeth, you can add SrO which makes a brown color when added to zirconia. You can add an oxide which makes a yellow color (Pr₆O₁₁, Fe₃O₃, Sm₂O₃) or oxides which make red-purple (Cr₂O₃) or pink (Er₂O₃, Eu₂O₃). In addition to these basic combinations, the following oxides may be used to adjust the color. For example, for darkening, a small amount of MnO₂ can be added. For green, NiO, Tm₂O₃, or V₂O₃ are added. For blue, CoO is added.

[0029] When the amount of these coloring agents (when two or more type are used, the total amount) exceeds 0.7 mol %, color becomes too dark, and appearance is worse, which is not preferred. Accordingly, the amount of coloring agent is 0.7 mol % or less.

[0030] SrO, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Er₂O₃, and Tm₂O₃ in the coloring agents stabilize the tetragonal crystal zirconia. Accordingly, when these rare earth metal oxides are contained in the coloring agent, the total amount of rare earth metal oxide in the stabilizer and rare earth metal oxides in the coloring agents will be the amount of stabilizer stated above.

[0031] The brackets for orthodontia of this invention can be manufactured by the following method. First, a solution of oxy zirconium chloride with high purity and a solution of chloride of at least one rare earth metal selected from Gd, Yb, Y, Ho, Dy, La are mixed so that total amount of rare earth metal will be 1.5 to 3.0 mol % by oxide conversion and also so that ratio of Y₂O₃ in the oxide will be 30 to 70 mol %. The

precipitate acquired by conventional chemical synthesis such as co precipitation, hydrolysis, or thermal decomposition is dried. After it is temporarily baked at 800 to 1100°C, it is smashed by a smasher such as a ball mill, etc., and the starting material powder is acquired. The relative surface area of this starting material powder can be adjusted by changing the temporary bake temperature. If it is baked at a lower temperature, a powder with bigger relative surface area can be acquired. When one or more oxides of element selected from V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, and Tm are added for coloring, the solution above can be mixed simultaneously as water-soluble salts of these elements, for example, a chloride solution. These coloring agent components can be mixed into the zirconia starting material powder as oxide powders or a salt solution.

[0032] The manufacturing method for the starting material powder for brackets for orthodontia of this invention is not restricted to the method stated above. It is possible to acquire a similar starting material powder by a metal alkoxide method, sol gel method, or gas phase method. Although the strength is weaker compared to above methods, it is possible to acquire a starting material powder by adding and mixing part or all of the components by a wet mixing method.

[0033] Next, the starting material powder acquired in this way is molded using conventional molding methods. After this molded body is skimmed (fat removed), the temperature is raised to 1200 to 1450°C at 20 to 300°C/hr. It is kept at the temperature for 30 minutes to 3 hours, and it is sintered. It is cooled down to 400 to 700°C at 100 to 500°C/hour. After that, it is cooled naturally. By this method, it is possible to acquire a sintered body with the desired composition, crystal structure, and particle diameter. If this sintering temperature is less than 1200°C, sintering is insufficient. On the other hand, if it exceeds 1450°C, the average particle diameter of the tetragonal crystal phase of the sintered part exceeds 1 μm and phase stability becomes bad. As a result, the minimum thermal stability required for the bracket cannot be attained.

[0034] In this invention, the part should be sintered using a HIP treatment under a non-reducing atmosphere. By using this HIP treatment, pores in the sintered part can be virtually eliminated. This improves bending strength by approximately 25 %. At the same time, the material is transparent, and appearance can be improved even more. In this case, the HIP treatment should be done at 1200 to 1450°C for 10 to 120 minutes under 700 to 2000 gas pressure.

[0035] The brackets for orthodontia made from this sintered body can be shaped using a diamond grinding stone. However, since the partially stabilized zirconia is difficult to process, it should be shaped during the temporary baking process before sintering. You can also mold or extrude the brackets in near-final shape and then sinter them.

[0036]

(Function)

By using a stabilizer selected from Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , and Dy_2O_3 , brackets for orthodontia with excellent appearance, high strength, high toughness and excellent thermal stability can be acquired.

[0037] By using one or more rare earth metal oxides selected from Yb_2O_3 and Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , La_2O_3 as a stabilizer and also by setting the ratio of Y_2O_3 in the rare earth metal oxide as stabilizer as 30 to 70 mol %, in addition to acquiring high

strength and low temperature sintering by using Y_2O_3 , brackets for orthodontia which have even better appearance, higher mechanical strength, and better thermal stability can be acquired.

[0038] In addition, if the material contains 0.3 mol % or less of ZnO as a sintering assistance agent, low temperature sintering becomes possible. Brackets for orthodontia with excellent thermal stability with 1 μm or less average crystal particle diameter can be acquired.

[0039] By adding 0.7 mol % or less (total oxides) of one or more elements selected from V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, and Tm, brackets for orthodontia which has even better appearance can be acquired.

[0040]

(Examples of practice)

In the following, this invention is going to be explained more specifically by listing examples of practice and examples of comparison. However, this invention is not restricted these examples of practice.

[0041]

Example of practice 1

A solution was prepared by dissolving predetermined amounts of ZrOCl_2 and GdCl_3 in ammonium water with pH10. The precipitate was filtered and washed, and it was dried at 120°C . This dried powder was lightly smashed in a bowl. Then it was temporarily baked for 2 hours at 850°C , and a powder with $19\text{ m}^2/\text{g}$ relative surface area was acquired. Predetermined amounts of SrCO_3 as a coloring component and ZnCO_3 as a sintering assistance agent were added to this temporary baked powder. Using ethanol as a dispersion medium, they were mixed for 24 hours by a ball mill. After the mixed slurry was dried, it was smashed in a bowl, and a starting material powder was acquired. Next, this starting material powder was injection molded into brackets and sample shapes for measurement of physical properties, and a skimming treatment was administered. After that, the temperature was increased to the temperature shown in table 4 at $100^\circ\text{C}/\text{hour}$ and it was sintered for 2 hours. Then it was cooled down to approximately 600°C at $300^\circ\text{C}/\text{hour}$. After that, it was cooled naturally. Sintered brackets and samples for measurement of physical properties were acquired.

[0042] The measurement samples were heat treated at 200°C for 10 hours in air. Thermal stability was evaluated from the change in flexural strength after thermal treatment (JIS R1601). The crystal particle diameter and toughness K_{IC} (according to IF method of JIS R1601) were measured. The results are shown in table 5. Meanwhile, the sintered brackets were polished in a barrel until a luster appeared. Its color was observed. The results are shown in table 5.

[0043]

Examples of practice 2 to 30, examples of comparison 1 to 28

The type and amount of stabilizer and coloring agent and amount of ZnO sintering assistance agent are shown in tables 1 to 4. The sintering temperature was set as shown in tables 5 to 8. Except for these changes, the same procedures as example of

practice 1 were used to produce a sintered part. The crystal particle diameter, flexural strength, toughness, and color tone were checked. The results are shown in tables 5 to 8.

[0044]

table 1

example		type and amount of stabilizer (mol %)	type and amount of colorizing agent (mol %)	ZnO amount (mol %)
ex. of practice	1	Gd ₂ O ₃ (2.0)	SrO (0.1)	0.3
	2	Gd ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	3	Gd ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	4	Gd ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	5	Y ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	6	Y ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	7	Gd ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	8	Gd ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	9	Ho ₂ O ₃ (2.0)	Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	10	Ho ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	11	Ho ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	12	Ho ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	13	Dy ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	14	Dy ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	15	Dy ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	16	Dy ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	17	Dy ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	18	Dy ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3

[0045]
table 2

example		type and amount of stabilizer (mol %)	type and amount of colorizing agent (mol %)	ZnO amount (mol %)
ex. of practice	19	Gd ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Sm ₂ O ₃ (0.1) + Eu ₂ O ₃ (0.05)	0.3
	20	Gd ₂ O ₃ (1.0) + Ho ₂ O ₃ (1.3)	Sm ₂ O ₃ (0.1)	0.0
	21	Gd ₂ O ₃ (1.0) + Dy ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Eu ₂ O ₃ (0.05)	0.3
	22	Gd ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Fe ₂ O ₃ (0.1) + Cr ₂ O ₃ (0.01)	0.3
	23	Y ₂ O ₃ (1.3) + Ho ₂ O ₃ (1.0)	Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	24	Y ₂ O ₃ (1.3) + Dy ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	25	Y ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	26	Ho ₂ O ₃ (1.3) + Dy ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	27	Ho ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	28	Dy ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	29	*1	Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	30	*2	Er ₂ O ₃ (0.1) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3

*1: Gb₂O₃ (0.4) + Yb₂O₃ (0.4) + Ho₂O₃ (0.4) + Dy₂O₃ (0.4) + La₂O₃ (0.4)

*2: Gb₂O₃ (0.2) + Yb₂O₃ (0.2) + Ho₂O₃ (0.2) + Dy₂O₃ (0.2) + La₂O₃ (0.2) + Y₂O₃ (1.0)

[0046]
table 3

example		type and amount of stabilizer (mol %)	type and amount of colorizing agent (mol %)	ZnO amount (mol %)
ex. of comparison	1	Y ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	2	Y ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3

	3	Y ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	4	Y ₂ O ₃ (3.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	5	Pr ₆ O ₁₁ (2.0)	none	0.0
	6	Nd ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	7	Tm ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	8	Er ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	9	Gd ₂ O ₃ (1.4)	SrO (0.1)	0.3
	10	Gd ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	11	Gd ₂ O ₃ (3.5)	SrO (0.1)	0.3
	12	Gd ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	13	Y ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Fe ₂ O ₃ (0.05)	0.3
	14	Y ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	15	Y ₂ O ₃ (3.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	16	Y ₂ O ₃ (0.4)+ Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	17	Ho ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	18	Ho ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	19	Ho ₂ O ₃ (3.5)	Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	20	Ho ₂ O ₃ (0.4)+ Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3

[0047]

table 4

example		type and amount of stabilizer (mol %)	type and amount of colorizing agent (mol %)	ZnO amount (mol %)
ex. of comparison	21	Dy ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	22	Dy ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0
	23	Dy ₂ O ₃ (3.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	24	Dy ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	25	La ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	26	La ₂ O ₃ (2.0)	none	0.0

	27	La ₂ O ₃ (4.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3
	28	La ₂ O ₃ (1.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₆ O ₁₁ (0.004)	0.3

[0048]

table 5

example		sintering temperature (°C)	crystal particle diameter (μm)	flexural strength (MPa)		toughness (MPa√m)	color of sintered body
				before heat treatment	after heat treatment		
ex. of practice	1	1300	0.4	860	865	8.1	ivory
	2	1400	0.6	880	870	8.1	milky white
	3	1300	0.4	890	880	8.3	ivory
	4	1300	0.4	1210	1200	12.3	ivory
	5	1300	0.4	1150	1130	12.8	ivory
	6	1400	0.7	1180	1160	13.2	milky white
	7	1300	0.4	1120	1130	12.6	ivory
	8	1300	0.4	1340	1320	13.4	ivory
	9	1300	0.4	980	960	9.8	ivory
	10	1400	0.6	940	920	12.7	pale pink
	11	1300	0.4	960	940	9.4	ivory
	12	1300	0.4	1120	1130	13.2	ivory
	13	1300	0.4	890	870	11.2	ivory
	14	1400	0.7	920	890	12.2	milky white
	15	1300	0.4	920	910	11.8	ivory
	16	1300	0.4	1310	1290	13.1	ivory
	17	1300	0.4	930	920	9.8	ivory
	18	1300	0.4	1150	1130	12.4	ivory

[0049]

table 6

example		sintering temperature (°C)	crystal particle diameter (μm)	flexural strength (MPa)		toughness (MPa√m)	color of sintered body
				before heat treatment	after heat treatment		
ex. of practice	19	1300	0.4	940	930	8.4	ivory
	20	1300	0.4	880	890	8.7	ivory

	21	1300	0.4	810	800	8.2	ivory
	22	1300	0.4	780	760	10.2	ivory
	23	1300	0.4	910	890	11.3	ivory
	24	1300	0.4	850	860	8.4	ivory
	25	1300	0.4	760	780	10.1	ivory
	26	1300	0.4	890	910	9.2	ivory
	27	1300	0.4	840	850	8.6	ivory
	28	1300	0.4	790	810	9.2	ivory
	29	1300	0.4	870	880	9.2	ivory
	30	1300	0.4	1120	1100	11.3	ivory

[0050]
table 7

example		sintering temperature (°C)	crystal particle diameter (μm)	flexural strength (MPa)		toughness (MPa√m)	color of sintered body
				before heat treatment	after heat treatment		
ex. of comparison	1	1250	0.2	120 (crack)	-	-	ivory
	2	1350	0.5	1180	630	12.5	ivory
	3	1400	0.7	1210	230	13.1	ivory
	4	1400	0.7	960	360	3.8	ivory
	5	1400	0.8	820	550	4.7	yellow
	6	1400	0.6	780	310	12.3	blue
	7	1400	0.7	640	280	10.5	green
	8	1400	0.7	710	390	6.8	pink
	9	1300	0.4	80 (crack)	0	0	ivory
	10	1500	1.2	720	130	11.3	milky white
	11	1300	0.4	750	760	4.3	ivory
	12	1300	0.4	1230	560	13.5	ivory
	13	1250	0.2	880	120	13.5	ivory
	14	1500	1.2	160 (crack)	-	-	ivory
	15	1300	0.4	890	880	3.9	ivory
	16	1300	0.4	1250	730	12.8	ivory
	17	1250	0.2	120 (crack)	-	-	ivory
	18	1500	1.2	88 (crack)	-	-	pale pink
	19	1300	0.4	750	760	4.1	ivory

	20	1300	0.4	1200	690	12.8	ivory
--	----	------	-----	------	-----	------	-------

[0051]
table 8

example		sintering temperature (°C)	crystal particle diameter (μm)	flexural strength (MPa)		toughness (MPa√m)	color of sintered body
				before heat treatment	after heat treatment		
ex. of comparison	21	1250	0.2	170 (crack)	-	-	ivory
	22	1500	1.3	250 (crack)	-	-	milky white
	23	1350	0.5	780	790	3.6	ivory
	24	1300	0.4	1220	720	11.7	ivory
	25	1250	0.2	130 (crack)	-	-	ivory
	26	1500	1.2	230 (crack)	-	-	milky white
	27	1350	0.5	680	670	3.3	ivory
	28	1300	0.4	1230	770	13.8	ivory

[0052] As is obvious from the results above, the sintered parts according to the examples of practice showed flexural strength as high as 780 to 1340 MPa and very high toughness such as 8.1 to 13.4 MPa√m. Not only that, after heat treatment at 200°C for 10 hours, only a minimal strength drop occurred. By polishing the sintered brackets in a barrel, bracket with luster and pretty appearance and color as shown in tables 5 and 6 were acquired.

[0053] Compared to this, products which do not meet the desired composition of this invention (examples of comparison 1 to 9, 11 to 17, 19 to 21, 23 to 25, 27, 28), either have low toughness or flexural strength is reduced greatly by heat treatment at 200°C for 10 hours, and thermal stability is low. The color of the sintered part is totally different from natural teeth, and its appearance is not good either. Furthermore, even if it satisfies preferred composition of this invention, product which is sintered at a high temperature (examples of comparison 10, 18, 22, 26), have poor thermal stability.

[0054]

Example of practice 31

The bracket acquired in example of practice 4 was HIP treated for 30 minutes at 1300°C and 2000 pressure using argon gas containing 5 % oxygen. Next, an alcohol solution containing 0.1 % silane coupling agent (γ-methacryloxy propyl trimethoxy silane) currently available on the market was applied to the adhesion surface of the bracket and it was dried at 120°C for 2 hours in a drier. This bracket was adhered to an acryl stand by an adhesive for orthodontia. After 24 hours, adhesion strength was

measured by a pulling test. As a result, while the bracket which had not been treated by the silane coupling agent released at a force under 2 kg, the bracket which had been treated by the silane coupling agent released under 23 kg. There was no drop in strength in the bracket due to the silane coupling treatment.

[0055]

(Effects of this invention)

As stated above, the brackets for orthodontia of this invention consists of partially stabilized sintered zirconia which has higher mechanical strength, and especially higher toughness compared to zirconia sintered parts of the prior art. Therefore, without any design restrictions, brackets with performance close to that of metal brackets can be acquired. In addition, since the thermal stability of material is excellent, even if surface treatment is administered to improve adhesion, strength will not deteriorate. Since the color can be close to a natural tooth color compared to metal, it is possible to acquire brackets with excellent appearance.

[0056] The brackets for orthodontia of this invention can be manufactured easily and effectively by the method of this invention.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-33650

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 C 7/14

7/28

C 0 4 B 35/48

A 6 1 C 7/ 00

B

C 0 4 B 35/ 48

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-169452

(22) 出願日 平成6年(1994)7月21日

(71) 出願人 000001971

品川白煉瓦株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 吉田 昌弘

埼玉県日高市大字中鹿山452-149

(72) 発明者 丹治 宏彰

神奈川県川崎市多摩区中野島6-29-6-905

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯列矯正用ブラケット及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 審美性に優れ、高強度かつ高韧性で、しかも、熱的安定性にも優れた部分安定化ジルコニア焼結体からなる歯列矯正用ブラケットを提供する。

【構成】 ZrO_2 を主成分とし、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、及び Dy_2O_3 よりなる群から選ばれた1種又は2種以上の希土類金属酸化物で安定化された、或いは、この希土類金属酸化物及び/又は La_2O_3 と Y_2O_3 とで安定化され、安定化剤中の Y_2O_3 の割合が30～70モル%の部分安定化ジルコニア焼結体よりなる歯列矯正用ブラケット。原料粉末を成形し、1200～1450℃で焼結させる。

【効果】 デザイン設計に何ら制約を受けることなく、金属製ブラケットに近い操作性の良い形状とすることができる。接着力向上のために表面処理を施しても強度劣化が起こらない。天然歯に近い色調に着色することができ、審美性に優れる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ZrO_2 を主成分とし、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 及び Dy_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の希土類金属酸化物で安定化された部分安定化ジルコニア焼結体からなることを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

【請求項2】 ZrO_2 を主成分とし、 Y_2O_3 と、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 及び La_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の希土類金属酸化物で安定化され、かつ、安定化剤としての希土類金属酸化物中に占める Y_2O_3 の割合が30～70モル%である部分安定化ジルコニア焼結体からなることを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

【請求項3】 請求項1又は2の歯列矯正用ブラケットにおいて、希土類金属酸化物の合計含有量が1.5～3.0モル%であることを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項の歯列矯正用ブラケットにおいて、更に、焼結助剤として ZnO を0.5モル%以下含有し、正方晶ジルコニアの平均結晶粒子径が1 μm 以下であることを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項の歯列矯正用ブラケットにおいて、更に、着色剤として、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Sr 、 Pb 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Er 及び Tm よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素の酸化物を0.7モル%以下含有することを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

【請求項6】 化学合成法又は酸化物粉末の混合による方法で得られた原料粉末を成形し、得られた成形体を1200～1450℃で焼結させることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の歯列矯正用ブラケットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、矯正歯科で用いられる、審美性に優れ、高強度かつ高靱性で、しかも、熱的安定性にも優れた部分安定化ジルコニア焼結体からなる歯列矯正用ブラケット及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 歯列矯正治療において、歯に接合したブラケットに金属製アーチワイヤーを挿入固定する際には、当該ブラケットに大きな応力が加わる。このため、従来、ブラケット材料としては、強度と靱性が共に高いステンレス鋼などの金属が使われてきた。

【0003】 しかし、金属製ブラケットは色調が天然歯のそれとは異なることから、ブラケットを装着していることが目立ち、審美性が悪いという欠点がある。

【0004】 この欠点を解決するものとして、特開昭64-25847号公報、特開昭64-46451号公

2

報、特開昭64-52448号公報には透明セラミックスからなる歯列矯正用ブラケットが開示されている。これらの歯列矯正用ブラケットは透明であり、審美性は良いが、素材の強度と靱性が不十分で、ブラケットが治療中に破折しやすいという問題があった。

【0005】 一方、強度を改善した審美性の良いブラケットとして、特開平2-21857号公報には、 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 を安定化剤とした部分安定化ジルコニア焼結体からなる歯列矯正用ブラケットが開示されている。また、特開平3-170148号公報及び特開平4-280864号公報には、 Y_2O_3 等で安定化した部分安定化ジルコニア焼結体からなる歯列矯正用ブラケットが開示されている。なお、この種の素材は透光性が乏しいので、素材の色調を天然歯に合わせることで審美性を高めている。

【0006】 これらの部分安定化ジルコニア焼結体は機械的強度と靱性にある程度優れることから、実用強度を有するブラケットを作製することは可能である。しかしながら、従来の部分安定化ジルコニア焼結体製ブラケットでは、製品強度への配慮のために、強度優先のデザイン設計とする必要があり、医師にとって操作性の良いブラケットは得られていない。即ち、高い操作性と強度を兼ね備えたブラケットとするには、強度のみならず、破壊靱性が十分に高いブラケット用素材が必要である。

【0007】 加えて、歯列矯正用ブラケットにおいては、その製造工程や使用条件から、ある程度の熱的安定性を確保する必要がある。例えば、部分安定化ジルコニアは一般的な矯正用接着剤との接着力が小さく、接着力向上のために何らかの表面処理を必要とする。例えば、ブラケットをシランカップリング剤で処理する場合、ブラケットを120℃以上で熱処理しなければならない。また、湿潤な口腔内で2～3年間受け続ける熱サイクルによっても、劣化しない熱的安定性が最低限必要である。

【0008】 ところで、部分安定化ジルコニア焼結体の機械的特性と熱的安定性は、一般に安定化剤の種類と添加量に依存するが、更に焼結体の結晶粒子径によっても大きく変化する。 Y_2O_3 で安定化した部分安定化ジルコニア焼結体は、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 で安定化したものに比べ、機械的強度が高く、かつ比較的低温で焼結できるという利点がある。このことから、従来、 Y_2O_3 で安定化した部分安定化ジルコニア焼結体が工業分野で広く使われている。しかしながら、 Y_2O_3 で安定化されたジルコニア焼結体を100～300℃で長時間保持した場合、程度の差こそあれ強度が劣化する傾向がある。この強度劣化は、焼結体中に含まれる正方晶相の一部が、100～300℃で単斜晶相に相転移することに関係しており、相転移に伴う局所的な膨張で焼結体内に微小亀裂が発生することによるものである。

【0009】 一方で、部分安定化ジルコニア焼結体の特

微である高い強度と破壊靱性は、外部応力を受けた部位で起こる正方晶相から単斜晶相への相転移（応力誘起変態強化機構）により得られている。このことから、安定化剤の量を少なくすれば、正方晶相がより不安定化して応力誘起変態が起こりやすくなるため、破壊靱性は向上する。例えば、特開昭62-17070号公報では、 Y_2O_3 量が2モル%以下で20MPa \sqrt{m} 以上の破壊靱性値を持った部分安定化ジルコニア焼結体が開示されている。しかしながら、 Y_2O_3 含有量の低いものは、100~300℃での相転移も起こしやすく、熱的に安定な焼結体は得られない。つまり、 Y_2O_3 で安定化した部分安定化ジルコニア焼結体においては、高い破壊靱性と熱的安定性を両立させることは困難である。

【0010】また、水や水蒸気のある環境下では前記した相転移が加速され、より低温でも強度劣化することが知られている（内田老鶴輔、ジルコニアセラミックス10、157~174P（1989））。

【0011】このようなことから、従来、実際には、 Y_2O_3 部分安定化ジルコニア焼結体としては、 Y_2O_3 量を3モル%以上とし、破壊靱性値が6MPa \sqrt{m} 程度

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前述の如く、歯列矯正用ブラケットについては、審美性はもとより、破壊靱性等の機械的強度が高く、熱的安定性にも優れたものが要求されるが、従来において、このような要求特性をすべて満足する歯列矯正用ブラケットは提供されていない。

【0013】本発明は上記従来の事情に鑑みてなされたものであって、審美性が良く、機械的強度、特に破壊靱性が従来の部分安定化ジルコニア焼結体より高く、従って、デザイン設計面での制約が少なく、しかも、熱的安定性にも優れた歯列矯正用ブラケット及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1の歯列矯正用ブラケットは、 ZrO_2 を主成分とし、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 及び Dy_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の希土類金属酸化物で安定化された部分安定化ジルコニア焼結体からなることを特徴とする。

【0015】請求項2の歯列矯正用ブラケットは、 ZrO_2 を主成分とし、 Y_2O_3 と、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 及び La_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上との希土類金属酸化物で安定化され、かつ、安定化剤としての希土類金属酸化物中に占める Y_2O_3 の割合が30~70モル%である部分安定化ジルコニア焼結体からなることを特徴とする。

【0016】請求項3の歯列矯正用ブラケットは、請求項1又は2の歯列矯正用ブラケットにおいて、希土類金属酸化物の合計含有量が1.5~3.0モル%であるこ

とを特徴とする。

【0017】請求項4の歯列矯正用ブラケットは、請求項1ないし3のいずれか1項の歯列矯正用ブラケットにおいて、更に、焼結助剤として ZnO を0.5モル%以下含有し、正方晶ジルコニアの平均結晶粒子径が1 μm 以下であることを特徴とする。

【0018】請求項5の歯列矯正用ブラケットは、請求項1ないし4のいずれか1項の歯列矯正用ブラケットにおいて、更に、着色剤として、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Sr 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Er 及び Tm よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素の酸化物を0.7モル%以下含有することを特徴とする。

【0019】請求項6の歯列矯正用ブラケットの製造方法は、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の歯列矯正用ブラケットを製造する方法であって、化学合成法又は酸化物粉末の混合による方法で得られた原料粉末を成形し、得られた成形体を1200~1450℃で焼結させることを特徴とする。

【0020】以下に本発明について詳細に説明する。

【0021】本発明の歯列矯正用ブラケットにおいては、安定化剤として Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 及び Dy_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の希土類金属酸化物、或いは、 Y_2O_3 と Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 及び La_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上とを、安定化剤としての希土類金属酸化物中の Y_2O_3 の割合が30~70モル%の範囲となるように用いる。

【0022】ブラケット用ジルコニア焼結体の安定化剤としては、添加による着色が殆ど無い、一般の部分安定化ジルコニア焼結体に比べて強度的に劣らない等の条件が必要とされ、前述のような表面処理工程によっても強度劣化しないことが重要であるが、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Dy_2O_3 を安定化剤とした部分安定化ジルコニア焼結体は、乳白色を呈し、後述する着色剤の添加により天然歯の色調をはじめ、様々な色調に着色可能である。また、 Ho_2O_3 を安定化剤とした部分安定化ジルコニア焼結体では、淡いピンク色の焼結体となり、着色剤を添加しなくても充分審美性の良い素材を得ることができる。しかも、機械的強度は、一般の部分安定化ジルコニア焼結体と比べて遜色が無く、安定化剤配合量の少ない組成でも、従来の Y_2O_3 安定化系より熱的安定性の良い焼結体を得ることができる。

【0023】本発明において、部分安定化ジルコニア焼結体中の上記希土類金属酸化物よりなる安定化剤の合計含有量は、好ましくは1.5~3.0モル%の範囲で、より好ましくは1.7~2.5モル%の範囲である。安定化剤の合計含有量が1.5モル%未満では、正方晶相の相安定性が悪くなり、ブラケットとして最低限必要な熱的安定性を確保できなくなる。また、安定化剤の合計含有量が3.0モル%を超えると、逆に正方晶相の相安

5

定性が良くなりすぎ、破壊靱性の大きな焼結体を得られない。特に、安定化剤の合計含有量を1.7~2.5モル%の範囲とすることによって、ブラケットとしての良好な熱的安定性と高い破壊靱性を両立させることが可能となる。

【0024】また、安定化剤として Y_2O_3 を用いる場合、安定化剤中に占める Y_2O_3 の割合は30~70モル%の範囲である。 Y_2O_3 の割合が70モル%を超えると、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 、 La_2O_3 の併用添加による熱的安定性の改善効果が望めない。 Y_2O_3 の割合が30モル%未満では、 Y_2O_3 、安定化剤の利点である高強度や低温焼結性の特徴が損なわれ、好ましくない。即ち、 Y_2O_3 と Y_2O_3 以外の上記特定の希土類酸化物とを併用し、安定化剤中の Y_2O_3 の割合を30~70モル%とすることによって、 Y_2O_3 、安定化剤の利点である高強度や低温焼結性を生かすことができる。

【0025】また、本発明の歯列矯正用ブラケットを構成するジルコニア焼結体において、正方晶ジルコニアの平均結晶粒子径は1 μm 以下であることが好ましい。正方晶ジルコニアの平均結晶粒子径が1 μm を超えると、正方晶ジルコニアの相安定性が劣化し、ブラケットとして最低限必要とされる熱的安定性を確保できなくなるおそれがある。

【0026】本発明において、焼結助剤として ZnO を0.5モル%以下含有させた場合には、焼結温度を約100℃低くすることが可能であり、正方晶の平均結晶粒子径を更に小さく抑えることができる。従って、 Y_2O_3 を含有しない原料粉末においても、熱的安定性を確保しやすくなる。この ZnO を0.5モル%を超えて添加すると、焼結体の強度が低下するので好ましくない。従って、 ZnO の添加量は0.5モル%以下とする。

【0027】また、できるだけ低温で焼結可能とするためには、用いる原料粉末の比表面積を10 m^2/g 以上とすることが望ましい。

【0028】本発明のジルコニア質歯列矯正用ブラケットにおいては、更に、着色剤として、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sr、Pr、Nd、Sm、Eu、Er及びTmよりなる群から選ばれる元素の1種又は2種以上の酸化物を0.7モル%以下含有させることができる。前述したように、ジルコニア焼結体からなるブラケットでは、天然歯様の色調とすることで審美性を改善することができる。天然歯様の色調とするには、ジルコニアへの添加で茶色に発色する SrO を単独で添加するか、黄色に発色する酸化物(Pr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Sm_2O_3)と、赤紫(Cr_2O_3)やピンク色に発色する酸化物(Er_2O_3 、 Eu_2O_3)を組み合わせて添加すれば良い。また、この基本的な組合せ以外に、次のような酸化物を補助的に加えることで、更に微妙な色調調整が可能となる。例えば、色調を暗くするにはMn

6

Os 、を、緑味を加えるには NiO 、 Tm_2O_3 、 V_2O_5 、を、青味を加えるには CoO をそれぞれ微量添加すれば良い。

【0029】これらの着色剤の含有量(2種以上併用する場合、その合計含有量)が0.7モル%を超えると、色調が暗くなりすぎ審美性を悪化させるので好ましくない。従って、着色剤の含有量は0.7モル%以下とする。

【0030】なお、着色剤のうち SrO 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 は、正方晶ジルコニアを安定化する作用を奏する。従って、これらの希土類金属酸化物を着色剤として含有する場合には、前記安定化剤としての希土類金属酸化物と、これらの着色剤用希土類金属酸化物の含有量との合計が前記安定化剤含有量となるようにする。

【0031】このような本発明の歯列矯正用ブラケットは、例えば、次のようにして製造することができる。即ち、まず、高純度のオキシ塩化ジルコニウムの水溶液と、 Gd 、 Yb 、 Y 、 Ho 、 Dy 、 La から選ばれた1種以上の希土類金属の塩化物の水溶液とを、希土類金属の合計量が酸化物換算で1.5~3.0モル%になるように、また、酸化物中の Y_2O_3 の割合が30~70モル%となるように混合し、周知の共沈法、加水分解法、熱分解法等の化学合成法によって得た沈殿物を乾燥し、800~1100℃で仮焼した後、ボールミル等の粉砕機で解砕して原料粉末を得る。この原料粉末の比表面積値は仮焼温度により調整可能であり、低温で仮焼するほど比表面積の大きな粉末が得られる。なお、着色のためのV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sr、Pr、Nd、Sm、Eu、Er、Tmよりなる群から選ばれた1種以上の元素の酸化物を配合する場合には、上記水溶液混合時に、これらの元素の水溶性の塩、例えば塩化物の水溶液として同時に混合すれば良い。また、これらの着色剤成分は、酸化物粉末として、或いは、可溶性塩の溶液としてジルコニア原料粉末に混合しても良い。

【0032】本発明の歯列矯正用ブラケットの原料粉末の製造方法は上記の方法に限定されず、金属アルコキシド法、ゾルゲル法、気相法によっても同様な原料粉末を得ることができる。また、上記の方法に比べて強度的には低くなるが、一部成分又は全成分を湿式混合法で添加混合して原料粉末を得ることも可能である。

【0033】次いで、このようにして得られた原料粉末を周知の成形法を用いて成形し、この成形体を脱脂後、20~300℃/時の昇温速度で1200~1450℃まで昇温し、その温度に30分~3時間保持して焼結し、100~500℃/時の速度で400~700℃まで冷却し、その後自然放冷する。これにより所望の組成と結晶構造、結晶粒径の焼結体を得ることができる。この焼結温度が1200℃未満では焼結が不十分であり、1450℃を超えると、結晶粒成長のために得られる焼

7

結体の正方晶相の平均結晶粒子径が $1\mu\text{m}$ を超え、相安定性が悪くなり、ブラケットとして最低限必要な熱的安定性を確保することができなくなる。

【0034】本発明においては、より好ましくは、得られた焼結体を非還元性雰囲気中でHIP処理することが望ましい。このHIP処理により、焼結体中の気孔を殆ど消滅させることができ、これにより曲げ強度を約26%向上させると共に、素材に透光性を生じさせて審美性を更に向上させることができる。この場合、HIP処理条件は $1200\sim 1450^\circ\text{C}$ 、 $700\sim 2000$ 気圧で10～120分とするのが好ましい。

【0035】得られた焼結体から歯列矯正用ブラケットを加工するには、通常のダイヤモンド砥石等による研削加工法が利用できる。しかし、部分安定化ジルコニアは加工性が悪いので、焼結前の仮焼体の段階でブラケット形状に加工するか、或いは、金型成形法、押出し成形法、射出成形法等によって、ブラケット形状に近い成形体とし、これを焼結するようにするのが望ましい。

【0036】

【作用】安定化剤として Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 及び Dy_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることにより、審美性に優れ、破壊靱性等の機械的強度が高く、しかも熱的安定性に優れた歯列矯正用ブラケットが得られる。

【0037】また、安定化剤として Y_2O_3 と、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Dy_2O_3 及び La_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上とを併用し、安定化剤としての希土類金属酸化物中に占める Y_2O_3 の割合を30～70モル%とした場合には、 Y_2O_3 を用いることによる高強度化及び低温焼結化の作用効果を有効に得た上で、審美性、機械的強度、熱的安定性により優れた歯列矯正用ブラケットを得ることができる。

【0038】更に、焼結助剤として ZnO を0.3モル%以下含有させることにより、低温焼結が可能となり、結晶粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の熱的安定性に優れた歯列矯正用ブラケットを得ることができる。

【0039】更に、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Sr、Pr、Nd、Sm、Eu、Er及びTmよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の酸化物を、合計

8

で0.7モル%以下含有させることにより、審美性がより一層高められた歯列矯正用ブラケットを得ることができる。

【0040】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】実施例1

ZrOCl_2 と GdCl_3 を所定量溶解した水溶液をpH10のアンモニア水中に滴下し、生成した沈殿物を濾過、水洗した後、 120°C で乾燥した。この乾燥粉末を乳鉢で軽く解砕した後、 850°C で2時間仮焼して比表面積 $19\text{m}^2/\text{g}$ の粉末を得た。この仮焼粉に着色成分である SrCO_3 と焼結助剤である ZnCO_3 を所定量加え、エタノールを分散媒としてボールミルで24時間混合後、混合スラリーを乾燥した後、乳鉢で解砕して原料粉末を得た。次に、この原料粉末を射出成形法によって、ブラケット形状及び物性測定用試験片形状に成形し、脱脂処理した。その後、電気炉中で $10.0^\circ\text{C}/\text{時}$ の昇温速度で表4に示す温度まで昇温し、その温度で2時間焼結し、 $300^\circ\text{C}/\text{時}$ の降温速度で約 60.0°C まで冷却し、その後自然放冷してブラケット形状と物性測定用試験片形状の焼結体を得た。

【0042】物性測定用試験片については、空气中、 200°C で10時間の熱処理を行い、熱処理前後での曲げ強度(JIS R1601)の変化から熱的安定性を評価した。また、結晶粒子径、破壊靱性値 K_{IC} (JIS R1601のIF法による)を測定し、結果を表5に示した。一方、ブラケット形状の焼結体については、パレル研磨して光沢を出し、その色調を観察し、結果を表5に示した。

【0043】実施例2～30、比較例1～28

安定化剤及び着色剤の種類と添加量、焼結助剤の ZnO の添加量を表1～4に示すものとし、焼結温度を表5～8に示す温度としたこと以外は実施例1と同様にして焼結体を得、結晶粒子径、曲げ強度、破壊靱性及び色調を観べ、結果を表5～8に示した。

【0044】

【表1】

例	安定化剤の種類と添加量 (モル%)	着色剤の種類と添加量 (モル%)	ZnO 添加量 (モル%)
実施例	1 Gd ₂ O ₃ (2.0)	SiO ₂ (0.1)	0.3
	2 Gd ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	3 Gd ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	4 Gd ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	6 Yb ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	6 Yb ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	7 Yb ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	8 Yb ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	9 Ho ₂ O ₃ (2.0)	Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	10 Ho ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	11 Ho ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	12 Ho ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	13 Dy ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	14 Dy ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	15 Dy ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	16 Dy ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	17 La ₂ O ₃ (1.8) + Y ₂ O ₃ (0.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	18 La ₂ O ₃ (1.0) + Y ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3

[0045]

* * 【表2】

例	安定化剤の種類と添加量 (モル%)	着色剤の種類と添加量 (モル%)	ZnO 添加量 (モル%)
実施例	19 Gd ₂ O ₃ (1.0) + Yb ₂ O ₃ (1.8)	Sm ₂ O ₃ (0.1) + Eu ₂ O ₃ (0.05)	0.3
	20 Gd ₂ O ₃ (1.0) + Ho ₂ O ₃ (1.8)	Sm ₂ O ₃ (0.1)	0.3
	21 Gd ₂ O ₃ (1.0) + Dy ₂ O ₃ (1.3)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Eu ₂ O ₃ (0.05)	0.3
	22 Gd ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Fe ₂ O ₃ (0.1) + Cr ₂ O ₃ (0.01)	0.3
	23 Yb ₂ O ₃ (1.3) + Ho ₂ O ₃ (1.0)	Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	24 Yb ₂ O ₃ (1.3) + Dy ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	25 Yb ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	26 Ho ₂ O ₃ (1.3) + Dy ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	27 Ho ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	28 Dy ₂ O ₃ (1.3) + La ₂ O ₃ (1.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	※ 1	Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	※ 2	Er ₂ O ₃ (0.1) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3

※ 1 Gd₂O₃ (0.4) + Yb₂O₃ (0.4) + Ho₂O₃ (0.4) + Dy₂O₃ (0.4) + La₂O₃ (0.4)※ 2 Gd₂O₃ (0.2) + Yb₂O₃ (0.2) + Ho₂O₃ (0.2) + Dy₂O₃ (0.2) + La₂O₃ (0.2) + Y₂O₃ (1.0)

[0046]

【表3】

例	安定化剤の種類と添加量 (モル%)	着色剤の種類と添加量 (モル%)	ZnO添加量 (モル%)
比較例	1 Y ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	2 Y ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	3 Y ₂ O ₃ (2.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	4 Y ₂ O ₃ (3.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	5 Pr ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	6 Nd ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	7 Tm ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	8 Er ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	9 Cd ₂ O ₃ (1.4)	SrO (0.1)	0.3
	10 Cd ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	11 Cd ₂ O ₃ (3.5)	SrO (0.1)	0.3
	12 Cd ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	13 Yb ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	14 Yb ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	15 Yb ₂ O ₃ (3.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	16 Yb ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	17 Ho ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	18 Ho ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	19 Ho ₂ O ₃ (3.5)	Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	20 Ho ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3

【0047】

* * 【表4】

例	安定化剤の種類と添加量 (モル%)	着色剤の種類と添加量 (モル%)	ZnO添加量 (モル%)
比較例	21 Dy ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	22 Dy ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	23 Dy ₂ O ₃ (3.5)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	24 Dy ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	25 La ₂ O ₃ (1.4)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	26 La ₂ O ₃ (2.0)	なし	0.0
	27 La ₂ O ₃ (4.0)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3
	28 La ₂ O ₃ (0.4) + Y ₂ O ₃ (1.9)	Er ₂ O ₃ (0.3) + Pr ₂ O ₃ (0.004)	0.3

【0048】

【表5】

13

14

例		焼結温度 [℃]	結晶粒子径 [μm]	曲げ強度(MPa)		破壊靱性 [MPa√m]	焼結体の色調
				熱処理前	熱処理後		
実施例	1	1300	0.4	860	865	8.1	アイボリー
	2	1400	0.6	880	870	8.1	乳白色
	3	1300	0.4	890	880	8.9	アイボリー
	4	1300	0.4	1210	1200	12.3	アイボリー
	5	1300	0.4	1150	1130	12.8	アイボリー
	6	1400	0.7	1180	1160	13.2	乳白色
	7	1300	0.4	1120	1130	12.6	アイボリー
	8	1300	0.4	1340	1320	13.4	アイボリー
	9	1300	0.4	980	960	9.8	アイボリー
	10	1400	0.6	940	920	12.7	薄いピンク
	11	1300	0.4	850	840	8.4	アイボリー
	12	1300	0.4	1120	1130	13.2	アイボリー
	13	1300	0.4	890	870	11.2	アイボリー
	14	1400	0.7	920	890	12.2	乳白色
	15	1300	0.4	920	910	11.8	アイボリー
	16	1300	0.4	1310	1290	13.1	アイボリー
	17	1300	0.4	930	920	9.8	アイボリー
	18	1300	0.4	1150	1130	12.4	アイボリー

【0049】

* * 【表6】

例		焼結温度 [℃]	結晶粒子径 [μm]	曲げ強度[MPa]		破壊靱性 [MPa√m]	焼結体の色調
				熱処理前	熱処理後		
実施例	19	1300	0.4	940	930	8.4	アイボリー
	20	1300	0.4	880	890	8.7	アイボリー
	21	1300	0.4	810	800	8.2	アイボリー
	22	1300	0.4	780	760	10.2	アイボリー
	23	1300	0.4	910	890	11.3	アイボリー
	24	1300	0.4	850	860	8.4	アイボリー
	25	1300	0.4	760	780	10.1	アイボリー
	26	1300	0.4	890	910	8.2	アイボリー
	27	1300	0.4	840	850	8.6	アイボリー
	28	1300	0.4	790	810	6.2	アイボリー
	29	1300	0.4	870	880	9.2	アイボリー
	30	1300	0.4	1120	1100	11.3	アイボリー

【0050】

【表7】

例	焼結温度 [℃]	結晶粒子径 [μm]	曲 げ 強 度 [MPa]		破壊靱性 [MPa√m]	焼結体の色調
			熱処理前	熱処理後		
比	1	1250	0.2	120 (亀裂あり)	—	アイボリー
	2	1350	0.5	1180	630	アイボリー
	3	1400	0.7	1210	230	アイボリー
	4	1400	0.7	960	360	アイボリー
	5	1400	0.8	320	550	黄 色
	6	1400	0.6	780	310	青
	7	1400	0.7	840	280	緑
	8	1400	0.7	710	390	ピンク
	9	1300	0.4	80 (亀裂あり)	—	アイボリー
	10	1500	1.2	720	130	乳白色
較	11	1300	0.4	750	760	アイボリー
	12	1300	0.4	1230	560	アイボリー
	13	1250	0.2	880	120	アイボリー
	14	1500	1.2	160 (亀裂あり)	—	乳白色
	15	1300	0.4	890	880	アイボリー
	16	1300	0.4	1150	730	アイボリー
	17	1250	0.2	120 (亀裂あり)	—	アイボリー
	18	1500	1.2	88 (亀裂あり)	—	薄いピンク
	19	1300	0.4	750	760	アイボリー
	20	1300	0.4	1200	690	アイボリー

【0051】

* * 【表8】

例	焼結温度 [℃]	結晶粒子径 [μm]	曲 げ 強 度 [MPa]		破壊靱性 [MPa√m]	焼結体の色調
			熱処理前	熱処理後		
比	21	1250	0.2	170 (亀裂あり)	—	アイボリー
	22	1500	1.5	350 (亀裂あり)	—	乳白色
	23	1350	0.5	780	780	アイボリー
	24	1300	0.4	1220	720	アイボリー
較	25	1250	0.2	130 (亀裂あり)	—	アイボリー
	26	1500	1.2	230 (亀裂あり)	—	乳白色
	27	1350	0.5	680	670	アイボリー
	28	1300	0.4	1230	770	アイボリー

【0052】以上の結果から明らかなように、実施例に係る焼結体は780～1340MPaの高い曲げ強度と8.1～13.4MPa√mという非常に高い破壊靱性を示し、しかも空气中200℃、10時間の熱処理後も、殆ど強度低下が起こらなかった。また、ブラケット形状の焼結体をバレル研磨することで、光沢があり、表5、6に示す色調の審美性の高いブラケットが得られた。

【0053】これに対して、本発明の好適組成をはずれるもの（比較例1～9、11～17、19～21、23～25、27、28）は、破壊靱性が低いか、或いは、空气中200℃、10時間の熱処理によって曲げ強度が大幅に低下し、熱的安定性が低い。また、焼結体の色調も天然歯とは全く違い、審美性も十分ではない。更に、本発明の好適組成を満たすものであっても、焼結温度が高すぎるもの（比較例10、18、22、26）では、

17

熱的安定性が著しく損なわれる。

【0054】実施例31

実施例4で得られたブラケットを、酸素を5%含むアルゴンガスを圧力媒体として1300℃、2000気圧で30分のHIP処理を行った。次に、市販のシランカップリング剤（γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）を0.1%含むアルコール溶液を、ブラケットの接着面に塗布し、乾燥機で120℃、2時間の乾燥を行った。このブラケットを矯正用接着剤によりアクリル台座に接着し、24時間後に引っ張り試験により接着強度を測定した。その結果、シランカップリング剤で処理しないブラケットが2kgで剥離したのに対し、シランカップリング剤で処理したブラケットは23kgで剥離した。なお、シランカップリング処理によるブラケット

18

の強度低下は見られなかった。

【0055】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の歯列矯正用ブラケットは、機械的強度、特に破壊靱性が従来のジルコニア焼結体より高い部分安定化ジルコニア焼結体からなるため、デザイン設計に何ら制約を受けることなく、金属製ブラケットに近い操作性の良い形状のブラケットを得ることができる。更に、素材の熱的安定性が優れているため、接着力向上のために表面処理を施しても強度劣化が起こらない。また、金属に比べて、色調を天然歯に近い着色とすることが可能であるので、審美性に優れたブラケットを得ることができる。

【0056】このような本発明の歯列矯正用ブラケットは、本発明の方法により容易かつ効率的に製造される。

フロントページの続き

(72)発明者 鮎澤 信夫
岡山県岡山市可知5-6-25

(72)発明者 中山 亨
岡山県倉敷市大内957-5
(72)発明者 日野 隆司
岡山県備前市伊部1931